

## PRODUCTION OF WATER REPELLENT FILM

Patent Number: JP7157335  
Publication date: 1995-06-20  
Inventor(s): NAKANISHI MASAJI; others: 02  
Applicant(s):: TOYOTA MOTOR CORP; others: 01  
Requested Patent: ■ JP7157335  
Application Number: JP19930302583 19931202  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C17/27 ; C03C17/30 ; C09K3/18  
EC Classification:  
Equivalents: JP2724802B2

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To obtain a water repellent film exhibiting uniformly a water repellent function in a film thickness direction while preventing effectively the cloudiness of a water repellent film by mixing a metallic alkoxide sol and a dispersion of water repellent particulates obtained by the emulsion polymerization and burring this coated film.

**CONSTITUTION:** The metallic alkoxide sol and the dispersion of water repellent particulates obtained by the emulsion polymerization are prepared respectively. Then, the sol is mixed with the dispersion to prepare a coating liq. Then, after forming the coating film by applying this coating liq. on a substrate, this coating film is burnt to obtain the water repellent consisting of a continuous phase a metal oxide containing the water repellent particulates. Especially, when fluorine-containing acrylic resin is used as the water repellent particulates, the water repellent particulates having an uniform shape are easily obtained in the dispersion and the water repellent particulates having very small diameter are obtained, so that dispersibility is improved remarkably and the cloudiness of the water repellent film is prevented.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07157335 A**(43) Date of publication of application: **20 . 06 . 95**

(51) Int. Cl.

**C03C 17/27**  
**C03C 17/30**  
**C09K 3/18**

(21) Application number: **05302583**(22) Date of filing: **02 . 12 . 93**(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP DAIKIN  
IND LTD**(72) Inventor: **NAKANISHI MASAJI  
SHIMIZU TETSUO  
KUMEGAWA MASAHIRO****(54) PRODUCTION OF WATER REPELLENT FILM****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a water repellent film exhibiting uniformly a water repellent function in a film thickness direction while preventing effectively the cloudiness of a water repellent film by mixing a metallic alkoxide sol and a dispersion of water repellent particulates obtained by the emulsion polymerization and buring this coated film.

**CONSTITUTION:** The metallic alkoxide sol and the dispersion of water repellent particulates obtained by the emulsion polymerization are prepared respectively. Then, the sol is mixed with the dispersion to prepare a

coating liq. Then, after forming the coating film by applying this coating liq. on a substrate, this coating film is burnt to obtain the water repellent consisting of a continuous phase a metal oxide containing the water repellent particulates. Especially, when fluorine-containing acrylic resin is used as the water repellent particulates, the water repellent particulates having an uniform shape are easily obtained in the dispersion and the water repellent particulates having very small diameter are obtained, so that dispersibility is improved remarkably and the cloudiness of the water repellent film is prevented.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157335

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/27				
	17/30	B		
C 0 9 K 3/18	1 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-302583

(22) 出願日 平成5年(1993)12月2日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 中西 正次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水皮膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 撥水皮膜の白濁を有効に防止しつつ、撥水皮膜の膜厚方向でほぼ均一に撥水機能を発揮しうる撥水皮膜を製造する。

【構成・作用】 乳化重合により得られる撥水性微粒子のディスパージョンを採用すること、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により調製された金属アルコキシドゾルを採用すること、加水分解された金属アルコキシドゾルにディスパージョンを混合すること、フルオロアルキルシランの存在するコーティング液を採用することにより、撥水性微粒子同士の凝集を防止できる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、乳化重合により撥水性微粒子のディスパージョンを得るディスパージョン調製工程と、該金属アルコキシドゾルと該ディスパージョンとを混合してコーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする撥水皮膜の製造方法。

【請求項2】水溶性有機溶剤を含まない溶媒により金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、撥水性微粒子のディスパージョンを得るディスパージョン調製工程と、該金属アルコキシドゾルと該ディスパージョンとを混合してコーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする撥水皮膜の製造方法。

【請求項3】金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、撥水性微粒子のディスパージョンを得るディスパージョン調製工程と、該金属アルコキシドゾルの加水分解の後、該金属アルコキシドゾルと該ディスパージョンとを混合してコーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする撥水皮膜の製造方法。

【請求項4】金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、撥水性微粒子のディスパージョンを得るディスパージョン調製工程と、フルオロアルキルシランの存在下、該金属アルコキシドゾルと該ディスパージョンとを混合し、コーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする撥水皮膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は撥水皮膜の製造方法に関する。本発明により製造される撥水皮膜は、ガラス表面に撥水性を付与するものとしては、自動車のウインドガラス、ミラーなどに、また、鋼板などの耐久性を向上させるものとして、防錆能力を付与する表面処理などに利用できる。

**【0002】**

【従来の技術】雨天時などにウインドガラスやサイドミ

ラーに付着した水滴をはじき、視界を良好とすることを目的として、撥水性ガラスが検討されている。例えばガラス自体を撥水化することが考えられるが、現時点では技術的に解決すべき課題が多々あり、実用化には至っていない。そこでガラス基板表面に撥水性の透明皮膜を形成することが想起され、種々の提案がなされている。

【0003】例えば、特開平5-51238号公報では、金属アルコキシドゾルと撥水性微粒子のディスパージョンとを調整し、金属アルコキシドゾルとディスパージョンとを混合してコーティング液とし、このコーティング液をガラス基板の表面に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を焼成して撥水皮膜を形成する方法が開示されている。

【0004】この方法によれば、金属酸化物中に撥水性を有する微粒子が分散された撥水皮膜をガラス基板表面に形成することができるため、こうして製造される撥水性ガラスは撥水皮膜の膜厚方向でほぼ均一に撥水機能を発揮しうる。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記方法では、例え撥水性微粒子の粒径を可及的に小さくし、これにより光の散乱を防止したとしても、撥水皮膜に白濁を生じる場合があった。この場合、撥水性ガラスにおいては、視認性の低下を招き、また、鋼板などの表面処理においても、特に外板などに用いられる場合には、撥水皮膜の白濁による外観変化に伴い、意匠性が損なわれることがある。

【0006】本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、撥水皮膜の白濁を有効に防止しつつ、撥水皮膜の膜厚方向でほぼ均一に撥水機能を発揮しうる撥水皮膜を製造することを目的とする。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

(1) 第1発明の撥水皮膜の製造方法は、金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、乳化重合により撥水性微粒子のディスパージョンを得るディスパージョン調製工程と、該金属アルコキシドゾルと該ディスパージョンとを混合してコーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする。

【0008】(2) 第2発明の撥水皮膜の製造方法は、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、撥水性微粒子のディスパージョンを得るディスパージョン調製工程と、該金属アルコキシドゾルと該ディスパージョンとを混合してコーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸

10

20

30

40

50

化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする。

【0009】(3) 第3発明の撥水皮膜の製造方法は、金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、撥水性微粒子のディスページョンを得るディスページョン調製工程と、該金属アルコキシドゾルの加水分解の後、該金属アルコキシドゾルと該ディスページョンとを混合してコーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする。

【0010】(4) 第4発明の撥水皮膜の製造方法は、金属アルコキシドゾルを調製するゾル調製工程と、撥水性微粒子のディスページョンを得るディスページョン調製工程と、フルオロアルキルシランの存在下、該金属アルコキシドゾルと該ディスページョンとを混合し、コーティング液を得るコーティング液調製工程と、該コーティング液を基板の表面に塗布して塗膜を形成する塗布工程と、該塗膜を焼成して該撥水性微粒子を含む金属酸化物の連続相からなる撥水皮膜を形成する焼成工程と、を行うことを特徴とする。

【0011】{ゾル調製工程}では、金属アルコキシドゾルを調製する。金属アルコキシドとしては、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で表わされるシリコンアルコキシドを主として採用し、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を含むことができる。請求項2記載のように、水溶性有機溶剤、特にエタノール等のアルコール性溶剤を含まない溶剤により金属アルコキシドゾルを調製することが好ましい。

【0012】{ディスページョン調製工程}では、撥水性微粒子のディスページョンを得る。撥水性微粒子としては、フッ素微粒子が好適であり、例えばテトラフルオロエチレンの単独重合体(PTFE)粒子、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの共重合体(FEP)粒子、あるいはポリ(トリフルオロエチル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート)粒子、ポリ(ペンタフルオロプロピル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート)粒子等の含フッ素アクリル粒子等を採用することができる。請求項1記載のように、乳化重合により得られるディスページョンを水性分散状態を維持したまま用いることが好ましい。フッ素樹脂微粒子のディスページョンは、通常5~70重量%の固形分含量を有し、より好ましくは10~40重量%を有する。

【0013】{コーティング液調製工程}では、金属アルコキシドゾルとディスページョンとを混合し、コーティング液を得る。請求項3記載のように、金属アルコキシドゾルを加水分解した後、金属アルコキシドゾルとディスページョンとを混合することが好ましい。また、請求項4記載のように、フルオロアルキルシランの存在

下、コーティング液を得ることが好ましい。この場合、ゾル調製工程及びディスページョン調製工程の少なくとも一方でフルオロアルキルシランを存在させることができる。金属アルコキシドゾルと撥水性微粒子のディスページョンとの好ましい混合割合は、最終的に形成される撥水皮膜に占める撥水性微粒子の割合として、撥水性と耐摩耗性との両観点から、10~75体積%、より好ましくは50~75体積%が望ましい。

【0014】{塗布工程}では、コーティング液を基板としてのガラス基板の表面に塗布して塗膜を形成する。基板としては、特に制限されず、例えばガラス基板としては、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、鉛アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス、バリウムガラスなどの珪酸塩ガラス、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ を有する硼珪酸ガラス、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有する磷酸塩ガラスなどから選択して用いることができるが、ガラス基板の他、各種の鋼板、セラミックなどを用いることができる。塗布工程は、ディッピング、スピンコート、スプレーなどの公知の塗布手段で行うことができる。塗膜厚は特に制限されないが、乾燥時で通常1000~200nmとされる。

【0015】{焼成工程}では、塗膜を焼成して撥水皮膜を形成する。通常、焼成に先立って水や溶媒を除去する乾燥工程が行われる。この焼成工程により得られる撥水皮膜は、金属酸化物の連続相の中に撥水性微粒子が均一に分散しているものであり、ガラスのような高い透明性を有する。

【0016】

【作用】本発明者は、撥水皮膜に白濁を生じる原因がコーティング液中の撥水性微粒子同士の凝集にあることを発見した。そして、鋭意研究を重ねた結果、乳化重合により得られる撥水性微粒子のディスページョンを水性分散状態を維持したまま用いることと、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により調製された金属アルコキシドゾルを採用すること、加水分解された金属アルコキシドゾルにディスページョンを混合すること、フルオロアルキルシランの存在するコーティング液を採用することにより、撥水性微粒子同士の凝集を防止できることを発見し、本発明を完成するに至った。すなわち、

(1) 粉末状の撥水性微粒子を単に界面活性剤の存在下で水に分散させたディスページョンでは、その物性から撥水性微粒子が凝集、沈澱しやすい。しかし、乳化重合により得られる撥水性微粒子のディスページョンでは、凝集性の低い撥水性微粒子が形成されるため、分散性が向上し、撥水皮膜の白濁が防止される。特に、撥水性微粒子として、含フッ素アクリル樹脂粒子を採用すれば、ディスページョン中で撥水性微粒子の形状が均一になりやすく、極めて小径の撥水性微粒子が得られるため、一層分散性が向上し、撥水皮膜の白濁が一層防止される。

【0017】(2) 金属アルコキシドゾルの溶媒とし

て、アルコール等の水溶性有機溶剤を用いなければ、撥水性微粒子界面の水和層の破壊を防止して水と層を維持できるため、撥水性微粒子の分散安定性が向上し、撥水皮膜の白濁が防止される。

(3) 金属アルコキシドゾルの加水分解後に撥水性微粒子のディスパージョンを混合することにより、金属アルコキシドの凝集沈殿傾向を軽減することができるため、撥水性微粒子の分散性を向上することができ、撥水皮膜の白濁が低減される。

【0018】(4) 金属アルコキシドゾル中に撥水性微粒子のディスパージョンを分散させる際、あるいは乳化重合による撥水性微粒子のディスパージョン調製の際、フルオロアルキルシランを介在させれば、フルオロアルキルシランが撥水性微粒子界面に水と層を形成する核として機能し、撥水性微粒子界面に水と層を形成するため、撥水性微粒子の分散性が向上し、撥水皮膜の白濁が防止される。

【0019】

【実施例】以下、第1～4発明を具体化した実施例を説明する。

〔実施例1〕実施例1の製造方法は、請求項1の発明を具体化したものである。

#### (1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
エタノール	426.5	g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。そして、

水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を加えて混合し、攪拌する。こうして、金属アルコキシドゾルを調製する。

#### (2) ディスパージョン調製工程

容量1 lの攪拌機付ステンレス製オートクレーブに、

水	500	g
乳化剤 ( $C_{17}F_{15}COONH_4$ )	1.0	g

を仕込み、脱気する。この後、モノマー ( $CF_2=CF_2$ ) をオートクレーブ内圧が10 kg f /  $cm^2$  になるまで仕込み、

過硫酸アンモニウム	10	mg
-----------	----	----

を加えて温度70℃で攪拌しながら反応を行なう。反応中、モノマーを連続的に供給し、内圧は常に10 kg f /  $cm^2$  を保った。3時間後、反応を終了し、生成したディスパージョンを取り出す。こうして乳化重合により得られたディスパージョンは、樹脂濃度が20重量%、微粒子の平均粒径が0.15  $\mu m$ であった。

#### (3) コーティング液調製工程

ディスパージョン	400	g
----------	-----	---

を1 lのビーカーに入れ、静かに攪拌しながら金属アルコキシドゾルを全量添加していく。こうして、コーティング液を得る。

#### (4) 塗布工程

コーティング液中にソーダ石灰製ガラス基板を浸漬し、引き上げ速度60 mm/minで引き上げてウェット塗膜を形成した。

#### (5) 焼成工程

ウェット塗膜が形成されたガラス基板の水及びエタノールを乾燥させた後、大気下、250℃にて60分間焼成して撥水皮膜を形成した。

#### (6) 評価

得られた撥水性ガラスのJIS-R3212によるヘイズ値と、水との接触角とを測定する(以下、同様。)。この結果、この撥水性ガラスは、ヘイズ値が1.0%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が100度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0020】したがって、この撥水性ガラスでは、乳化重合により得られたディスパージョンを添加しているため、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下できることがわかる。

〔実施例2〕実施例2の製造方法も、請求項1の発明を具体化したものである。

#### (1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
エタノール	426.5	g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。そして、

水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を加えて混合し、攪拌する。こうして、金属アルコキシドゾルを調製する。

#### (2) ディスパージョン調製工程

容量1 lのスターラ及び温度計付丸底フラスコに、

水	400	g
モノマー	100	g

(トリフルオロエチル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート)

乳化剤 ( $C_{17}F_{15}COONH_4$ )	1.0	g
-------------------------------	-----	---

連鎖移動剤 ( $C_{12}H_{25}SH$ )	4.0	g
----------------------------	-----	---

過硫酸アンモニウム	0.5	g
-----------	-----	---

を仕込み、窒素気流中、60℃で約2時間反応を行なう。こうして乳化重合により得られたディスパージョンは、樹脂濃度が18.5重量%、微粒子の平均粒径が0.10  $\mu m$ であった。

(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び

(5) 焼成工程を実施例1と同様に行なう。

#### (6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が0.6%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が100度であり、良好な値を示すことがわかる。



【0021】したがって、この撥水性ガラスにおいても、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下できることがわかる。また、この撥水性ガラスでは、実施例1のPTFE粒子の代わりに、ポリ（トリフルオロエチル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）粒子を採用したことにより、金属アルコキシドゾル中での分散安定性が向上し、ヘイズ値を一層低下できることがわかる。

【0022】さらに、この撥水性ガラスは、ポリ（トリフルオロエチル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）粒子により、修飾性に優れる。

〔実施例3〕実施例3の製造方法は、請求項1、2、3の発明を具体化したものである。

#### （1）ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。塩酸水溶液存在下で2時間攪拌することにより、金属アルコキシドゾルは加水分解される。こうして、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

#### （2）ディスパージョン調製工程

容量1lのスターラ及び温度計付丸底フラスコに、

水	400	g
モノマー	100	g

（ペンタフルオロプロピル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）

乳化剤（ $C_{12}F_{25}COONH_4$ ） 1.0 g

連鎖移動剤（ $C_{10}H_{21}SH$ ） 4.0 g

過硫酸アンモニウム 0.5 g

を仕込み、窒素気流中、60℃で約2時間反応を行なう。こうして乳化重合により得られたディスパージョンは、樹脂濃度が19.7重量%、微粒子の平均粒径が0.10 $\mu$ mであった。

（3）コーティング液調製工程、（4）塗布工程及び（5）焼成工程を実施例1と同様に行なう

#### （6）評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が0.4%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が100度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0023】したがって、この撥水性ガラスでは、金属アルコキシドゾルを加水分解し、さらに金属アルコキシドゾルからエタノールを排除しているため、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下できることがわかる。また、この撥水性ガラスでは、実施例2のポリ（トリフルオロエチル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）粒子の代わりに、ポリ（ペンタフルオロプロピル・ $\alpha$ -フルオロアク

(5)



特開平7-157335

8

リレート）粒子を採用したことにより、金属アルコキシドゾル中での分散安定性が向上し、ヘイズ値を一層低下できることがわかる。

【0024】さらに、この撥水性ガラスは、ポリ（ペンタフルオロプロピル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）粒子により、修飾性に優れる。

〔実施例4〕実施例4の製造方法は、請求項1、2、3、4の発明を具体化したものである。

#### （1）ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
フルオロアルキルシラン ( $CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(OCH_3)_2$ )	5.5	g

水 83 g

0.1N塩酸水溶液 100 g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。こうして、フルオロアルキルシランの存在下、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

（2）ディスパージョン調製工程、（3）コーティング液調製工程、（4）塗布工程及び（5）焼成工程を実施例1と同様に行なう。

#### （6）評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が0.3%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が110度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0025】したがって、この撥水性ガラスでは、さらにフルオロアルキルシランの存在下でコーティング液を調製しているため、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下できることがわかる。また、この撥水性ガラスの撥水皮膜の硬度は、フルオロアルキルシラン未添加にて作製した撥水皮膜が100Hvであったのに対し、150Hvであり、優れた耐摩耗性も示すことがわかる。

〔実施例5〕実施例5の製造方法も、請求項1、2、3、4の発明を具体化したものである。

#### （1）ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
フルオロアルキルシラン ( $CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(OCH_3)_2$ )	5.5	g

水 83 g

0.1N塩酸水溶液 100 g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。こうして、フルオロアルキルシランの存在下、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

（2）ディスパージョン調製工程、（3）コーティング液調製工程、（4）塗布工程及び（5）焼成工程を実施例2と同様に行なう。

#### （6）評価

50

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が0.2%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が110度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0026】したがって、この撥水性ガラスでも、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下できることがわかる。また、この撥水性ガラスでは、ポリ（トリフルオロエチル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）粒子を採用したことにより、ヘイズ値を一層低下することができることが

わかる。【0027】さらに、撥水性ガラスの撥水皮膜の硬度は200HVであり、優れた耐摩耗性も示すことがわかる。

〔実施例6〕実施例6の製造方法も、請求項1、2、3、4の発明を具体化したものである。

#### (1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。こうして、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

#### (2) ディスパーション調製工程

容量1lのスターラ及び温度計付丸底フラスコに、

水	400	g
モノマー	100	g

（ペンタフルオロプロピル・ $\alpha$ -フルオロアクリレート）

乳化剤 ( $C_{12}F_{25}COONH_4$ )	1.0	g
連鎖移動剤 ( $C_{12}H_{25}SH$ )	4.0	g
過硫酸アンモニウム	0.5	g
フルオロアルキルシラン	5.5	g

( $CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(OCH_3)_3$ )

を仕込み、窒素気流中、60℃で約2時間反応を行なう。こうして、フルオロアルキルシランの存在下、得られたディスパーションは、樹脂濃度が19.7重量%、微粒子の平均粒径が0.12 $\mu m$ であった。

(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び(5) 焼成工程を実施例1と同様に行なう。

#### (6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が0.2%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が100度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0028】したがって、この撥水性ガラスでも、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下できることがわかる。また、撥水皮膜の硬度は250HVであり、優れた耐摩耗性も示すことがわかる。

〔実施例7〕実施例7の製造方法は、請求項2、3、4の発明を具体化したものである。

#### (1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
フルオロアルキルシラン	5.5	g
( $CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(OCH_3)_3$ )		

水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。こうして、フルオロアルキルシランの存在下、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

#### (2) ディスパーション調製工程

水	83	g
フッ素系界面活性剤	1	g

（ダイキン工業（株）製 ユニダインDS-102）

からなる水溶液に、粒径0.2 $\mu m$ の

PTFE微粒子	80	g
---------	----	---

（ダイキン工業（株）製 商品名：ルブロンL-2）

をよく攪拌しながら添加する。こうして、ディスパーションを調製する。

(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び

(5) 焼成工程を実施例1と同様に行なう。

#### (6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が0.9%であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が110度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0029】したがって、この撥水性ガラスでは、乳化重合のディスパーションを採用していないものの、金属アルコキシドゾルからエタノールを排除し、かつアルコキシドの加水分解を行った後、フルオロアルキルシランの存在下でディスパーションを添加しているため、金属アルコキシドゾル中での微粒子の分散安定性が向上し、その結果としてヘイズ値を一層低下することができることがわかる。

【0030】また、撥水性ガラスの撥水皮膜の硬度は、150HVであり、優れた耐摩耗性も示すことがわかる。

〔実施例8〕実施例8の製造方法は、請求項2、3の発明を具体化したものである。

#### (1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を1リットルのビーカー中で2時間攪拌混合する。こうして、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

(2) ディスパーション調製工程、(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び(5) 焼成工程を実施





例 7 と同様に行なう。

(6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が 1.3% であり、未だ良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が 100 度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0031】したがって、この撥水性ガラスでも、ヘイズ値を一層低下することができることがわかる。

〔実施例 9〕実施例 9 の製造方法も、請求項 2、3 の発明を具体化したものである。

(1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
酢酸エチル	500	g
水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を 1 リットルのビーカー中で 2 時間攪拌混合する。ここで、水溶性有機溶剤を含まない溶媒である酢酸エチルによっても金属アルコキシドゾルは加水分解される。こうして、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

(2) ディスパージョン調製工程、(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び(5) 焼成工程を実施例 7 と同様に行なう。

(6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が 1.4% であり、未だ良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が 100 度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0032】したがって、この撥水性ガラスでも、ヘイズ値を一層低下することができることがわかる。

〔実施例 10〕実施例 10 の製造方法は、請求項 1、2、3 の発明を具体化したものである。

(1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
酢酸エチル	500	g
水	83	g
0.1N塩酸水溶液	100	g

を 1 リットルのビーカー中で 2 時間攪拌混合する。こうして、水溶性有機溶剤を含まない溶媒により加水分解された金属アルコキシドゾルを調製する。

\* 40



\* (2) ディスパージョン調製工程、(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び(5) 焼成工程を実施例 1 と同様に行なう。

(6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が 0.7% であり、良好な透明性を示すことがわかる。また、この撥水性ガラスは、接触角が 100 度であり、良好な値を示す。したがって、この撥水性ガラスでも、ヘイズ値を一層低下することができることかわかる。

10 【比較例】比較例の製造方法は、特開平 5-51238 号公報記載の方法である。

(1) ゾル調製工程

テトラエトキシシラン	200	g
エタノール	426.5	g

を 1 リットルのビーカー中で混合攪拌する。こうして金属アルコキシドゾルを調製する。

(2) ディスパージョン調製工程

水	83	g
フッ素系界面活性剤	1	g

20 (ダイキン工業(株)製 ユニダイン DS-102)

からなる水溶液に、粒径 0.2 μm の

PTFE 微粒子	80	g
----------	----	---

(ダイキン工業(株)製 商品名:ルブロン L-2)

をよく攪拌しながら添加し、これに、

0.1N塩酸水溶液	100	g
-----------	-----	---

添加し、攪拌する。こうして、ディスパージョンを調製する。

(3) コーティング液調製工程、(4) 塗布工程及び(5) 焼成工程を実施例 1 と同様に行なう。

30 (6) 評価

得られた撥水性ガラスは、ヘイズ値が 2.0% であり、ほぼ透明であるが、濁りによる白濁が確認された。なお、この撥水性ガラスは、接触角が 100 度であり、良好な値を示すことがわかる。

【0033】以上の実施例 1~10 及び比較例の方法により得られた撥水性ガラスの撥水皮膜の特性を表 1 にまとめて示す。

【0034】

【表 1】

	特徴	ヘイズ値 (%)	接触角 (°)	硬度 (Hv)
実施例 1	ゾル：混合攪拌 ディスパージョン：乳化重合 (PTFE)	1.0	100	100
実施例 2	ゾル：混合攪拌 ディスパージョン：乳化重合 (トリフルオロエチル)	0.6	100	100
実施例 3	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 ディスパージョン：乳化重合 (ペンタフルオロプロピル)	0.4	100	100
実施例 4	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 フルオロアルキルシラン ディスパージョン：乳化重合 (PTFE)	0.3	110	150
実施例 5	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 フルオロアルキルシラン ディスパージョン：乳化重合 (トリフルオロエチル)	0.2	110	200
実施例 6	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 ディスパージョン：乳化重合 (ペンタフルオロプロピル) フルオロアルキルシラン	0.2	100	250
実施例 7	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 フルオロアルキルシラン ディスパージョン：粉末分散 (PTFE)	0.9	110	150

実施例 8	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 ディスパージョン：粉末分散 (PTFE)	1. 3	1 0 0	1 0 0
実施例 9	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 (酢酸エチル) ディスパージョン：粉末分散 (PTFE)	1. 4	1 0 0	1 0 0
実施例 10	ゾル：加水分解 水溶性有機溶剤を含まない溶剤 (酢酸エチル) ディスパージョン：乳化重合 (PTFE)	0. 7	1 0 0	1 0 0
比較例	ゾル：混合攪拌 ディスパージョン：粉末分散 (PTFE)	2. 0	1 0 0	1 0 0

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の撥水皮膜の製造方法では、特許請求の範囲記載の構成を採用しているため、撥水皮膜の白濁を有効に防止しつつ、撥水皮

\* 膜の膜厚方向でほぼ均一に撥水機能を発揮しうる撥水皮膜を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 清水 哲男  
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

※

※ (72)発明者 久米川 昌浩  
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内